

# Raman studies on amorphous carbon layers – Raman-Untersuchungen von amorphen Kohlenstoffschichten

J. Debus\*

*Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund, 44227 Dortmund, Germany*

Raman spectroscopic study of amorphous carbon layers for two different excitation wavelengths at room temperature. The amount of  $sp^3$  bondings is estimated to about 10% for both samples, evaluated from the ratio of the D- and G-Raman line intensities. The properties of the bondings in the two samples are discussed.

Raman-spektroskopische Untersuchungen von amorphen Kohlenstoffschichten für zwei unterschiedliche Anregungswellenlängen bei Raumtemperatur. Der  $sp^3$ -Bindungsanteil ist zu 10% für beide Proben bestimmt worden, ermittelt aus dem Intensitätsverhältnis der D- und G-Raman-Linien. Die Eigenschaften der Bindungen in den beiden untersuchten Proben werden diskutiert.

## A. Theoretisches: Amorpher Kohlenstoff

Die Raman-Spektroskopie kann zur Unterscheidung der  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridorbitale in diamantähnlichem Kohlenstoff dienen, da ihre entsprechenden Raman-Signale in Diamant und Graphit voneinander hinreichend separiert sind ( $1350$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$ ). Die Raman-Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich ist nur von eingeschränktem Nutzen, da in dem sichtbaren Spektralbereich der Streuquerschnitt der  $sp^2$ -Orbitale am größten ist und der Beitrag der  $sp^3$ -Orbitale in den Raman-Spektren überdeckt wird. Die aufgenommenen Spektren spiegeln die Konfiguration/ Ordnung der  $sp^2$ -Gitterplätze wider, über die  $sp^3$ -Gitterplätze kann nur indirekt eine Aussage getroffen werden. Ihr Anteil in der Kohlenstoffprobe lässt sich mittels des von Ferrari und Robertson vorgeschlagenen 3-Stufen-Modells, das sich auf das dispersive Verhalten des G- und D-Peaks und ihr Intensitätsverhältnis bezieht, herleiten<sup>1</sup>. Graphit hat eine einzelne aktive Raman-Mode bei  $1580\text{ cm}^{-1}$ , sie entspricht der Mode in der Mitte der Brillouin-Zone mit  $E_{2g}$ -Symmetrie. Sie wird mit "G" (für Graphit) bezeichnet. Graphit mit ungeordneter Struktur besitzt eine zweite Mode bei etwa  $1350\text{ cm}^{-1}$  mit  $A_{1g}$ -Symmetrie, ihre Kennzeichnung ist "D" (für *disorder*). Die G-Mode von Graphit ist eine oszillierende ebene Bewegung (Dehnung der Hybridbindung) eines jeden Kohlenstoffpaares, dessen Atome  $sp^2$ -Bindungen eingehen. Sie können sowohl in Ketten als auch in konjugiert-planaren Ringen auftreten. Die D-Mode hingegen ist durch eine "atmende" Mode von  $sp^2$ -Gitterplätzen, angeordnet in sechsfältigen Ringen (nicht in Ketten), bedingt.

Kohlenstoff tritt in unterschiedlichen Konfigurationen auf, kategorisierbar in kristalline und ungeordnete Strukturen, da die Kohlenstoff-Orbitale unterschiedlich hybridisieren können: Es sind  $sp^3$ -,  $sp^2$ - und  $sp^1$ -Hybridorbitale möglich. In der  $sp^3$ -Konfiguration (wie in Diamant) ist jedes der vier Valenzelektronen eines Kohlenstoffatoms über  $sp^3$ -Orbitale tetraedisch koordiniert. Dies bedingt eine starke  $\sigma$ -Bindung zu einem benachbarten Atom. In der dreifach-koordinierten  $sp^2$ -Konfiguration (bspw. in Graphit) nehmen drei der vier Valenzelektronen trigonal-gerichtete  $sp^2$ -Orbitale

ein, welche  $\sigma$ -Bindungen in einer Ebene bilden. Das vierte Elektron eines  $sp^2$ -Atoms liegt in einem  $\pi$ -Orbital<sup>2</sup>, das orthogonal zu der  $\sigma$ -Bindungsebene liegt<sup>3</sup>.

Die Raman-Spektren von amorphen Materialien sollten die gesamte phononische Zustandsdichte widerspiegeln im Hinblick auf die Relaxierung der Auswahlregeln des Phonon- $\mathbf{k}$ -Vektors. In sichtbaren Raman-Messungen entspricht die Anregungsenergie von  $2.3\text{ eV}$  ( $532\text{ nm}$ ) dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang der  $sp^2$ -Hybridorbitale. Dies führt zu einer resonanten Erhöhung des Raman-Streuquerschnitts. Dieses Problem kann umgangen werden, indem eine Anregung im ultravioletten Bereich erfolgt. Hierbei sollten die  $\sigma$ -Zustände der  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Orbitale angeregt werden, eine entsprechend hohe Anregungsenergie ist zu wählen ( $\approx 5\text{ eV}$ ,  $260\text{ nm}$ ). Sofern die Gitterperiodizität verloren geht und die  $\mathbf{k}$ -Vektor-Auswahlregel von optischen und phononischen Übergängen nicht mehr gültig ist, entspricht ein Raman-Spektrum eines amorphen Netzwerks der phononischen Zustandsdichte, gewichtet mit einem passend zu wählenden Matrixelement. Beschrieben wird dieser Zusammenhang in der Shuker-Gammon-Gleichung<sup>1</sup>. Ein Grund für die Dominanz der G- und D-Moden in den Raman-Spektren von amorphem Kohlenstoff ist die überwiegend auftretende Streuung in den  $sp^2$ -Hybridorbitalen. Die  $\pi$ -Zustände liegen bei geringerer Energie als die  $\sigma$ -Niveaus; sie sind auch wesentlich stärker polarisierbar. Hierdurch ist der  $sp^2$ -Streuquerschnitt zwei bis drei Größenordnungen größer als der der  $sp^3$ -Orbitale. Dennoch folgen die Raman-Spektren nicht nur der Phononzustandsdichte der  $sp^2$ -Gitterplätze. Der Einfluss des oben genannten Matrixelements ist in  $\pi$ -gebundenen Netzwerken wahrscheinlicher als bei  $\sigma$ -Bindungen. Damit werden die Raman-Spektren durch den Grad der Ordnung der  $sp^2$ -Gitterplätze und nicht durch den  $sp^2$ -Anteil geprägt.

## B. Experimentelle Details

Die Raman-Messungen wurden mit einem gepulsten Nd:YVO-Laser, betrieben in der zweiten oder dritten Harmonischen, durchgeführt. Die Raman-Signale wur-

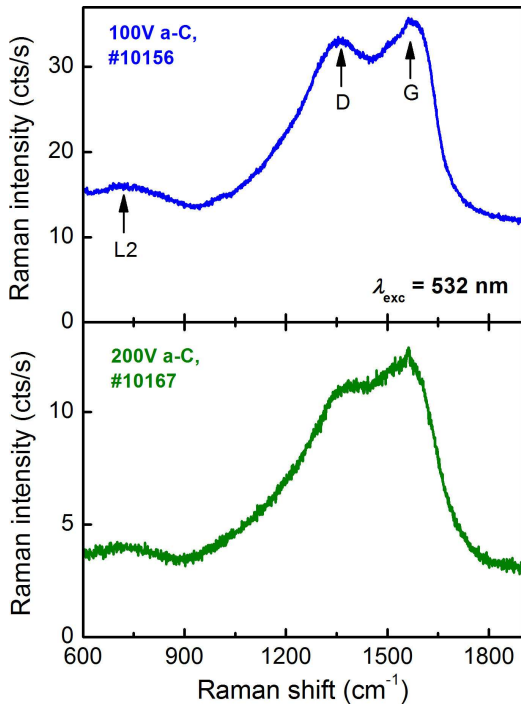


FIG. 1. Raman-Spektren der a-C-Proben #10156 und #10167 für die Anregung mit Licht der Wellenlänge 532 nm und mit einer mittleren Leistungsdichte von  $30 \text{ W/cm}^2$ . Neben dem G- und D-Peak deutet sich bei etwa  $750 \text{ cm}^{-1}$  ein weiteres Signal an. Dieses wird in der Literatur mit L2 bezeichnet.

den mit einem dreistufigen Monochromator und einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera aufgenommen. Der Tripel-Monochromator arbeitete in dem subtraktiven Modus, in dem die ersten beiden Stufen als Laserfilter dienten und die Dispersion ausschließlich von der dritten/letzten Stufe übernommen wurde. Die maximale spektrale Auflösung dieser Konfiguration lag unterhalb von  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Der störende Einfluss von Laserstreulicht konnte zusätzlich mittels gekreuzter Polarisatoren verringert werden. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

### C. Ergebnisse

Die Charakterisierung von diamantähnlichem Kohlenstoff durch sichtbare Raman-Messungen basiert auf empirischen Regeln (3-Stufen-Modell), die sich auf das dispersive Verhalten des Diamant- und Graphit-Signals und ihr Intensitätsverhältnis beziehen<sup>1,2</sup>. Eine ausführliche Beschreibung kann auch in einer Veröffentlichung von Ferrari und Robertson aus dem Jahr 2001 gefunden werden<sup>4</sup>. Im Folgenden wird das 3-Stufen-Modell auf die gemessenen Beobachtungen angewandt.

In Abbildung 1 sind die Raman-Spektren für die amorphen Kohlenstoffproben (a-C) #10156 und #10167 bei einer Anregung von 532 nm und einer mittleren Leis-

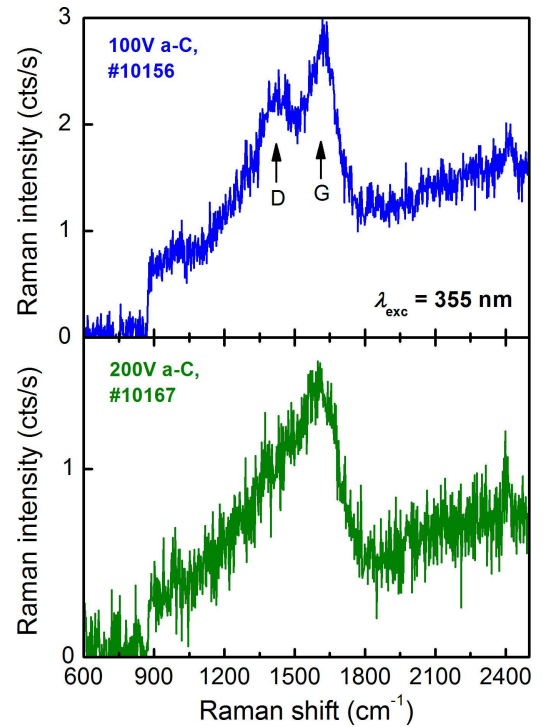


FIG. 2. Raman-Spektren der a-C-Proben #10156 und #10167 für 355 nm Anregung, die mittlere Leistungsdichte beträgt  $11 \text{ W/cm}^2$ . Im Vergleich zu der Anregung mit 532 nm ist die Intensität der Raman-Signale um den Faktor vier geringer. Bei  $2400 \text{ cm}^{-1}$  scheint sich ein weiterer Peak anzudeuten.

tungsdichte von etwa  $30 \text{ W/cm}^2$  gezeigt. Die Intensitäten der Raman-Signale sind auf 1 sek.-Detektionszeit normalisiert. Aus den Spektren gehen sowohl die beiden typischen D- und G-Signale hervor, als auch ein weiterer Peak bei rund  $750 \text{ cm}^{-1}$ . Letzterer, charakteristisch für a-C-Proben, lässt sich auf einen geringen Anteil an  $sp^3$ -Bindungen zurückführen<sup>4</sup>. In der 100V-a-C-Probe #10156 scheinen der D- und G-Peak stärker voneinander separiert zu sein. Für eine UV-Anregung mit 355 nm (s. Abb. 2) nimmt die Intensität der Raman-Signale ab, unter Beachtung der unterschiedlichen Laserleistungen. Außerdem scheint sich um  $2400 \text{ cm}^{-1}$  ein weiteres Signal abzuzeichnen, dies ist ein Anzeichen für die Amorphisierung der Kohlenstoffbindungen<sup>1</sup>. Die eindeutigere spektrale Separation des D- und G-Peaks ist in der 100V-a-C-Probe weiterhin gegeben.

In der Abbildung 3 (a) ist das Intensitätsverhältnis des D- und G-Peaks, gegeben über die Peak-Amplituden, in Abhängigkeit von der Anregungsenergie aufgetragen. Die Raman-Verschiebung der Peaks für die beiden verwendeten Anregungsenergien ist in Abbildung 3 (b) gezeigt, die Raman-Signale wurden mit Lorentz-Kurven angepasst. Typischerweise wird der D-Peak mit einer Lorentz-Kurve und der G-Peak mit der Breit-Wigner-Fano-Kurve angepasst<sup>1</sup>. Während die Intensität des D-Peaks gegenüber der des G-Peaks mit

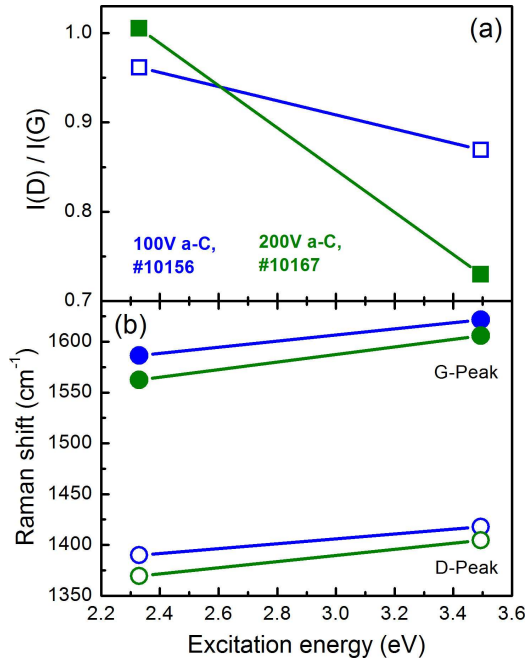


FIG. 3. Intensitätsverhältnis des D- und G-Peaks sowie deren Raman-Verschiebungen für die amorphen Kohlenstoffproben #10156 und #10167. Das Verhältnis  $I(D)/I(G)$  basiert auf den Amplituden der Raman-Signale, die Peak-Positionen wurden mittels Lorentz-Kurven bestimmt. Merkmale des D-Peaks werden mit offenen Symbolen gekennzeichnet. Während die Intensitätsverhältnisse ein konträres Verhalten zeigen, deuten die Raman-Verschiebungen einen linearen Verlauf mit nahezu demselben Änderungskoeffizienten an. Bei der Anregung im Ultravioletten nimmt die G-Peak-Verschiebung ab, da mit UV-Anregung die Kohlenstoff-Cluster stärker angesprochen werden.

steigender Anregungsenergie geringer wird und diese Abnahme für die 200V-Probe #10167 stärker ausgeprägt ist (von  $I(D)/I(G) \approx 0.95$  auf 0.73), vergrößert sich die Raman-Verschiebung gleichermaßen für beide Peaks (ca. um 2,5%). Die dispersive Änderung der Raman-Verschiebung unterscheidet sich für den D- und G-Peak, prozentual steigt der G-Peak um etwa 30% stärker an. In nahezu gleichem Maße unterscheiden sich die Raman-Verschiebungen für die beiden Proben. Anders ausgedrückt, s. Abb. 3 (b), die Differenz  $\Delta$  der Verschiebungen für die höhere Anregungsenergie scheint kleiner auszufallen, als es für die geringere Anregungsenergie der Fall ist.

Mittels der Diagramme und des Bezugs zu dem 3-Stufen-Modell können einige Schlussfolgerungen gezogen werden: Sowohl der D- als auch der G-Peak verhalten sich dispersiv, wobei der Grad der Raman-Verschiebung für die beiden Proben unterschiedlich ist. Die Raman-Verschiebungen nehmen mit steigender Anregungsenergie zu. Ob der Verlauf linear ist, lässt sich aufgrund der geringen Anzahl an Anregungsenergien nicht determinieren. Der Grad der Veränderung der Raman-Verschiebung kann verwendet werden, um

den Anteil der  $sp^3$ -Bindungen zu beschreiben. Aus den Positionen der G-Peaks lässt sich ablesen, dass für die 100V-Probe ungefähr 5%  $sp^3$ -Bindungen vorliegen, während bei der 200V-Probe der Anteil ungefähr 10% beträgt. Das Verhältnis  $I(D)/I(G)$  lässt für  $E_{\text{exc}} = 2.3 \text{ eV}$  auf einen Anteil von etwa 10% schließen. Nach dem phänomenologischen 3-Stufen-Modell, speziell der Amorphisierungstrajektorie, gilt für amorphen Kohlenstoff, dass ein hoher  $sp^3$ -Anteil vorliegt (etwa 20%), sofern das Verhältnis  $I(D)/I(G)$  gegen null geht. Da in dem vorliegenden Fall der Wert um 1 tendiert (bei  $E_{\text{exc}} = 2.3 \text{ eV}$ ), liegt der Anteil zwischen dem von nanokristallinem Kohlenstoff (0%) und amorphem Kohlenstoff (20%), d.h. bei etwa 10%. In erster Näherung gilt für beide Proben:

$$sp^3\text{-Anteil} = (10 \pm 4)\% \quad . \quad (1)$$

Dennoch sollte berücksichtigt werden, dass die beiden Proben ein unterschiedliches Verhältnis von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Bindungen besitzen.

Ein Raman-Spektrum von amorphem Kohlenstoff hängt von mehreren spezifischen Eigenschaften der  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Bindungen ab<sup>1</sup>: Die Cluster-Formation in der  $sp^2$ -Phase, die Bindungs-(Un)Ordnung, die Existenz von  $sp^2$ -Ringern und Ketten sowie das  $sp^2/sp^3$ -Verhältnis. Diese Faktoren beeinflussen das Aussehen sowie das Verhalten der D- und G-Raman-Signale. Im Rahmen des 3-Stufen-Modells sind die Proben der Stufe 2 (Übergang von nanokristallinem Graphit zu amorphem Kohlenstoff) zu zuschreiben. In dieser Stufe führen Defekte in den Graphitschichten zu einem Aufweichen der Phonon-Moden, insbesondere des G-Peaks. Die Shuker-Gammon-Gleichung ist gültig und die phononische Gesamtzustandsdichte besitzt keine relevante Ähnlichkeit mit der von Graphit. Die Proben sind charakterisiert durch eine nahezu vollständig ungeordnete Struktur, die sich vornehmlich aus  $sp^2$ -Bindungen zusammensetzt. Eine größere Anzahl von sechsfältigen Kohlenstoffringen liegt vor, die Anzahl der Kettenbindungen ist gering<sup>2</sup>.

Das dispersive Verhalten des G-Peaks ist charakteristisch für ungeordneten Kohlenstoff, wobei die Dispersion proportional zu dem Grad der Unordnung ist. In Graphit kann der G-Peak nicht dispergieren, da er die Raman-aktive Phonon-Mode ist. In nanokristallinem Kohlenstoff nimmt die Raman-Verschiebung des G-Peaks aufgrund des Phonon-Confinements geringfügig zu. Allerdings zeigt sich bei variierender Anregungsenergie ein nicht-dispersives Verhalten des G-Peaks, da er auch in nanokristallinem Kohlenstoff die phononische Zustandsdichte widerspiegelt. Sofern die Unordnung in der Kohlenstoffprobe zunimmt, tritt eine Verschiebung des G-Peaks mit der Anregungsenergie auf. In diesem Fall liegt eine größere Anzahl an Konfigurationen mit unterschiedlichen lokalen Bandlücken und unterschiedlichen Phonon-Moden vor. Die Dispersion ist bedingt durch eine resonante Auswahl von  $sp^2$ -Konfigurationen oder Clustern mit größeren  $\pi$ -Bandlücken und damit höheren Schwingungsfrequenzen.

Ein weiterer interessanter Effekt, der Trend-Inversion bei UV-Anregung genannt wird<sup>4</sup>, deutet sich bei den untersuchten Proben nicht an. Sofern zwei Proben eine ähnliche G-Peak-Position in sichtbaren Raman-Spektren besitzen, aber sehr unterschiedliche in UV-Raman-Spektren, dann tritt in der Probe mit der niedrigeren G-Peak-Position im Ultravioletten eine stärkere  $sp^2$ -Cluster-Bildung auf. Mit diesem inversen Verhalten, abhängig von der Anregungsenergie, lässt sich die Stärke der Cluster-Formation in der  $sp^2$ -Phase bestimmen. Des Weiteren ist das Verhältnis  $I(D)/I(G)$  größer für eine höhere Cluster-Konzentration. Dies erklärt die Abnahme von  $I(D)/I(G)$  bei steigender Anregungsenergie. Sehr ungeordneter amorpher Kohlenstoff hat eine spezifische Größenverteilung von Clustern und kann nicht alle atmenden Modenfrequenzen der Ring-Cluster beliebiger Größe umfassen. Daher kann von einem nahezu konstanten Verhältnis  $I(D)/I(G)$  und einer festen Position des D-Peaks für absolut amorphen Kohlenstoff ausgegangen werden. Bezüglich der Strukturcharakterisierung sind die untersuchten Proben daher zwischen nanokristallinem Graphit und amorphem Kohlenstoff einzuordnen. Gemäß der vorherigen Ausführungen scheint die Cluster-Bildung in der 200V-Probe stärker ausgeprägt zu sein.

#### D. Fazit und Ausblick

Der Anteil der  $sp^3$ -Bindungen in den beiden untersuchten a-C-Proben konnte relativ genau zu  $10\% \pm 4\%$  bestimmt werden. Definitive Aussagen über das dispersive Verhalten des G- und D-Peaks erfordern eine größere Anzahl von Anregungsenergien; ein linearer Zusammenhang zwischen der Raman-Verschiebungen und der Anregungsenergie muss nicht vorliegen. Die

durchgeführten Raman-Messungen waren aus experimenteller Sicht nützlich und können als Basis für zukünftige Untersuchungen von Kohlenstoffproben dienen.

Neben der Anregung mit 532 nm und 355 nm wurden die Proben auch mit der Wellenlänge 668 nm (Farbstoff-Laser) und 748 nm (Titanium-Saphir-Laser) angeregt. Allerdings überlagerte die Hintergrund-Lumineszenz bzw. das Streulicht der Laser die Raman-Signale der Proben. Die Verwendung von gekreuzten linearen Polarisatoren konnte die Lumineszenz einigermaßen unterdrücken, eindeutig ungestörte Spektren konnten dennoch nicht erhalten werden. Im Hinblick auf weitere Messungen kann eine bessere Optimierung der Justage des dreistufigen Monochromators dieses Streulicht-Problem unterbinden.

Ein weiteres Problem könnte eine zu geringe Laserleistung darstellen. Die in diesem Zwischenbericht dargelegten Spektren wurden mit einem gepulsten Laser erzeugt, dessen integrale Leistung höher als die eines kontinuierlichen Lasers ist. Hier wäre der Einsatz eines durchstimmbaren gepulsten Lasers vorteilhaft, um letztlich die Aufnahmezeit der Raman-Spektren zu verringern.

Die Raman-Spektren im sichtbaren Spektralbereich hängen hauptsächlich von der Ordnung der  $sp^2$ -Gitterplätze ab, eine Aussage über den Anteil der  $sp^3$ -Plätze ist nur indirekt möglich. Eine konkrete Aussage über die  $sp^3$ -Bindungen ist ausschließlich für hohe energetische Anregung ( $\approx 255$  nm) möglich. Steigt die Anregungsenergie, treten zwei Effekte auf<sup>5</sup>: Die Anregung von solchen  $sp^2$ -Konfigurationen mit einer breiten energetischen Lücke, und, sofern die Anregung im tiefen Ultravioletten liegt, die Anregung von Moden der  $\sigma$ -Zustände der Kohlenstoffbindungen. Für zukünftige Messungen sollte daher die Anregung im tiefen Ultravioletten in die Betrachtungen miteinbezogen werden.

---

\* joerg.debus@tu-dortmund.de

<sup>1</sup> A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B **61**, 14095 (2000).

<sup>2</sup> J. Robertson, Mat. Sci. Eng. **R37**, 129 (2002).

<sup>3</sup> Dieses  $\pi$ -Orbital bildet eine schwächere  $\pi$ -Bindung mit einem  $\pi$ -Orbital an einem benachbarten Atom.

<sup>4</sup> A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B **64**, 075414 (2001).

<sup>5</sup> K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson, and W. I. Milne, Appl. Phys. Lett. **70**, 1980 (1997).